

Docket No.: 50195-421

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
Mori NAGAYAMA	:	Confirmation Number:
Serial No.:	:	Group Art Unit:
Filed: April 08, 2004	:	Examiner: Unknown
For:	:	
HIGH-SPEED CHARGING/DISCHARGING ELECTRODE AND BATTERY		

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

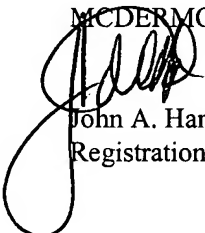
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims the priority of:

Japanese Patent Application No. 2003-126235, filed May 1, 2003

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


John A. Hankins
Registration No. 32,029

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 JAH:tlb
Facsimile: (202) 756-8087
Date: April 8, 2004

50195-421
NAGAYAMA
April 8, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月 1日

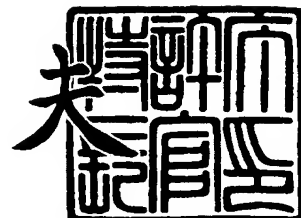
出願番号
Application Number: 特願2003-126235
[ST. 10/C]: [JP2003-126235]

出願人
Applicant(s): 日産自動車株式会社

2004年 3月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3018579



【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-03350

【提出日】 平成15年 5月 1日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40
H01M 2/22
H01M 4/02
H01M 4/66

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 長山 森

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男



【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 高速充放電用電極および電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池用負極電極において、

負極活物質膜厚が $30\ \mu\text{m}$ 以下で、かつ負極材料として、該金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の酸化物、硫化物もしくは塩、またはホウ素添加炭素のいずれか、もしくは複数を含むことを特徴とする負極電極。

【請求項 2】 負極活物質膜厚が $30\ \mu\text{m}$ 以下、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極電極。

【請求項 3】 負極材料として、Sn、Ge、In、Pb、Ag、Sb の酸化物、硫化物もしくは塩、またはホウ素添加カーボンおよびホウ素添加グラファイトよりなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種を用いていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の負極電極。

【請求項 4】 正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池用負極電極において、

負極活物質膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 未満で、かつ負極材料として炭素質材料を含むことを特徴とする負極電極。

【請求項 5】 負極材料として、カーボンおよび／またはグラファイトを用いていることを特徴とする請求項 4 に記載の負極電極。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の負極電極を用いていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】 集電体の一方の面に正極が形成され、他方の面に負極が形成されたバイポーラ電極を、電解質を挟んで複数枚直列に積層した構造をとるバイポーラリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】 正極活物質としてリチウム-遷移金属複合酸化物を用いていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の電池。

【請求項 9】 電解質にゲル状もしくは固体状高分子を用いていることを特徴とする請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の電池。



【請求項 10】 請求項 6～9 に記載の電池を複数個接続して構成した組電池。

【請求項 11】 請求項 6～10 に記載の電池および／または組電池を駆動用電源として搭載した車両。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高速充放電用電極および電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状リチウム金属の活性が高く、電池の安全性に問題があった。また、充電に 5～10 時間を必要とし、高速充電性に劣ること、サイクル寿命が短いことなどの欠点があり、高速充放電用負極電極に適していなかった。

【0003】

これに対して、リチウムを挿入放出することができるカーボンやグラファイトが実用化されてきている。しかしながら、これらカーボンやグラファイトは、それ自体が導電性をもつので、大電流で高速充放電できるリチウム二次電池を作ろうとした場合、カーボンやグラファイト等の負極活物質材料の上にリチウム金属が析出する問題があり、やはり樹枝状リチウム金属を析出してしまうことになる。これは、高速充電する際の電流が大きい場合、電極、電解質内の厚みばらつきや組成ばらつきに起因する電極内の極僅かな電位ばらつき、具体的には数十 mV 程度の電位ばらつきによって、通常電流での充放電では起こらなかった負極電極表面へのリチウム金属の析出が生じ得るものである。このリチウム金属の析出は、電池の安全性にとって深刻であり、またサイクル寿命にも影響する問題であった。さらに、こうした問題点が明らかになっているカーボンやグラファイトを用いたリチウムイオン二次電池の負極活物質膜厚は、小型電池から大型電池までそ

の使用用途により極めて広範囲であり、実用化されているもので $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であり、文献等に利用可能な最も広い範囲では実に $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であり、かかるカーボンやグラファイトを用いたリチウムイオン二次電池で上記問題を克服するのは実際上不可能と考えられていた。

【0004】

そこで、高速充電対策負極を有するリチウムイオン二次電池として、正極活物質に LiMn_2O_4 を使用し、負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と天然黒鉛とを使用し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量が正極容量の 0.9 倍となるようにし、負極全体の容量が正極容量の 1.2 倍となるようにしたリチウムイオン二次電池が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。このような正極、負極により構成したリチウムイオン二次電池は、その充電時において当初 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のプラトー電位である 1.5 V で負極電位が推移し、リチウムのインターカレートが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ から天然黒鉛に移行したところで負極電位が 0.1 V まで低下する。この時点を充電終了点とすれば、負極電位により制御することができるというものである。

【0005】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 3 4 8 7 2 5 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献 1 に見られるような高速充電対策負極を有するリチウムイオン二次電池においては、原理的に充電終了を検知するためにはかなり高電位の負極が必要であり、エネルギー密度がかなり劣るという問題があった。

【0007】

そこで、本発明が目的とするところは、大電流で高速に充放電しても、リチウムの析出を防止でき、かつエネルギー密度に優れる高速充放電用電極および電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】



本発明は、正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池において、負極活物質膜厚が $30\mu\text{m}$ 以下で、かつ負極材料として、該金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の酸化物もしくは塩、またはホウ素添加炭素、のいずれか、もしくは複数をを用いたことを特徴とした、負極電極により達成できる。

【0009】

【発明の効果】

本発明によれば、従来一般に用いられているカーボン、グラファイトに比べて充放電電位の高い金属酸化物、ホウ素添加炭素を含有し、 $30\mu\text{m}$ 以下の厚さとする負極電極を用いることで、大電流充電時の電極上でのリチウムの析出の防止することができる。その結果、安全かつエネルギー密度に優れる高速充放電に適した電池を提供することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき、説明する。

【0011】

本発明に係る負極電極の第1実施形態は、正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池用負極電極において、負極活物質膜厚が $30\mu\text{m}$ 以下で、かつ負極材料として、該金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の酸化物もしくは塩、またはホウ素添加炭素のいずれか、もしくは複数をを用いたことを特徴とする。上記負極材料を使用することにより、負極電位が一般的なカーボン、グラファイトに比べて上昇し、電極表面に当該金属イオンが金属（例えば、リチウム金属）として析出しにくくなり、大電流高速充放電に適した二次電池用負極電極及びこれを用いた二次電池を提供することができる。

【0012】

上記第1実施形態の負極電極では、負極活物質膜厚が $30\mu\text{m}$ を超える場合には、上記負極材料を用いてもリチウム金属の析出が防げない。これは、負極活物質膜厚が $30\mu\text{m}$ を超える負極電極では、電極内の電位ばらつきが大きすぎるために、金属酸化物やホウ素添加炭素を用いても、リチウム析出の電位に達してし

まうと考えられる。一方、負極活物質膜厚の下限に関しては、特に制限されるべきものではないが、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上である。これは、負極活物質膜厚が $30\ \mu\text{m}$ 以下の場合、電極内の電位ばらつきが少なくリチウム金属の析出を防止できる点では優れているものの、負極活物質膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 未満になると負極活物質の量が制限されるほか、他の電池構成部材に対する負極活物質の体積効率が相対的に低下するようになるため、充放電容量が制限される場合がある。そのため利用用途が制限されるためである。従って、上記負極電極では、負極活物質膜厚が $30\ \mu\text{m}$ 以下、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であるのが望ましい。

【0013】

上記第1実施形態の負極電極に用いることのできる負極材料（特に負極活物質）としては、上記金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の酸化物若しくは塩、またはホウ素添加炭素のいずれか、若しくは複数を含むしているものであればよい。これらの材料を使用することにより、負極電位が一般的なカーボン、グラファイトに比べて上昇し、リチウムが析出しにくくなるためである。

【0014】

上記金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の酸化物としては、例えば、 Sn 、 Ge 、 In 、 Pb 、 Ag 、 Sb の酸化物などが挙げられる。具体的には、 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 In_2O_3 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Ag_2O 、 AgO 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 などが例示できるが、これらに制限されるものではない。

【0015】

上記金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の硫化物としては、例えば、 Sn 、 Ge 、 In 、 Pb 、 Ag 、 Sb の硫化物などが挙げられる。具体的には、 SnS 、 SnS_2 、 GeS 、 GeS_2 、 InS 、 In_2S_3 、 PbS 、 Ag_2S 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 などが例示できるが、これらに制限されるものではない。

【0016】

上記金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の塩としては、例えば、 Sn 、 Ge 、 In 、 Pb 、 Ag 、 Sb の炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩などの無機酸金属塩やシュウ酸塩などの有機酸金属塩など、が挙げられる。具体的に

は、 SnSO_4 、 SnC_2O_4 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 PbC_2O_4 、 PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 PbSO_4 、 Ag_2CO_3 、 AgNO_3 、 Ag_2SO_4 、 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ などが例示できるが、これらに制限されるものではない。

【0017】

上記ホウ素添加炭素としては、例えば、ホウ素添加カーボン、ホウ素添加グラファイトなどが挙げられるが、これらに制限されるべきものではなく従来公知のものを適宜利用することができる。

【0018】

上記ホウ素添加炭素中のホウ素の含有量としては、本発明の作用効果を奏することができるものであれば特に制限されるべきものではなく、炭素材料の種類などによっても異なることから一義的に規定することはできないが、通常 0.1～10 質量%、好ましくは 0.1～5 質量%の範囲であるのが望ましい。

【0019】

上記ホウ素添加炭素は、具体的には、例えば、下記(1)～(3)に示すようなものが例示できるが、これらに何ら制限されるべきものではない。

【0020】

(1) 黒鉛構造における六角網平面内の β サイト炭素の少なくとも一部をホウ素で置換してなるホウ素添加黒鉛が挙げられる。かかるホウ素添加黒鉛でのホウ素の含有量は 0.1～2 質量%の範囲が望ましい。

【0021】

(2) ホウ素化合物を添加した炭素材料を焼成することにより得られるホウ素添加炭素が挙げられる。

【0022】

上記ホウ素添加炭素では、炭素材料中のホウ素の含有量は 0.1～10 質量%の範囲が望ましい。

【0023】

上記ホウ素化合物としては、例えば、 H_3BO_3 、B (金属ホウ素)、 B_2O_3 などが挙げられるが、これらに制限されるべきものではなく、1 種単独または 2 種

以上を併用して用いることができる。

【0024】

上記炭素材料としては、特に制限されるべきものではなく、天然黒鉛の他に、ピッチ、コールタール、コークス、木質原料、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル（PAN）、レーヨンを焼成したものが挙げられ、1種単独または2種以上を併用して用いることができる。

【0025】

焼成条件としては、特に制限されるべきものではなく、アルゴンガス等の不活性雰囲気中において1000℃程度で10時間程度焼成すればよい。

【0026】

(3) 有機材料が炭素化されてなり、ホウ素を0.1～10質量%、好ましくは0.1～2.0質量%含有するホウ素添加炭素が挙げられる。

【0027】

上記有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ（p-フェニレン）等の共役系樹脂、セルロース樹脂等、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。さらには、フルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂も好適である。具体的には、フルフリルアルコール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフラール+フェノール、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。このフラン樹脂を炭素化したホウ素添加炭素は、(002)面の面間隔 d_{002} が3.70 Å以上であり、示差熱分析（DTA）において700℃以上に発熱ピークを持たず、電池の負極材として非常に良好な特性を示す。その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナфтаセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その誘導体（例えば、前記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物を主成分とする各種ピッチ、インドール、イソインドール、キノホウ素、イソキノホウ素、キノキサホウ素、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、

フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体等も使用可能である。これら有機材料を焼成する等の手法により熱処理して炭素化する。炭素化温度は出発原料によっても異なるが、通常は500～3000℃とされる。上記炭素化の際にホウ素化合物を上記に規定する量添加することで、所望のホウ素添加炭素を得ることができる。上記ホウ素化合物としては、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素（いわゆる酸化ホウ素）、三酸化四ホウ素、五酸化四ホウ素等のホウ素の酸化物や、オルトホウ酸（いわゆるホウ酸）、メタホウ酸、四ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素のオキソ酸およびその塩等が挙げられる。これらのホウ素化合物は、いずれも水溶液の状態で炭素化のための反応系に添加することができる。上記ホウ素添加炭素において、有機材料の炭素化の際に添加されるホウ素化合物の添加量は、これら有機材料もしくはホウ素添加炭素に対してホウ素換算で0.15～12.5質量%、好ましくは0.15～2.5質量%である。また、ホウ素添加炭素中のホウ素の含有量は0.1～10質量%、好ましくは0.1～2.0質量%とするのが望ましい。

【0028】

上記第1実施形態での負極材料は、上記金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の酸化物もしくは塩、またはホウ素添加炭素、のいずれか、もしくは複数を負極活物質として含有するものであればよく、他の材料成分に関しては特に制限されるべきものではなく、適用する電池の種類や使用用途などに応じて、適宜決定されるべきものであればよく、従来公知の各種成分を適用し得るものである。以下、リチウムイオン二次電池用負極電極として利用する場合を例にとり説明するが、本発明がこれらに制限されるべきものでないことはいうまでもない。

【0029】

すなわち、本発明の第1実施形態での負極材料では、上記負極活物質成分のほかにも、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、従来と同様の他の負極活物質を含んでいてもよい。さらに、この他にも、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）などが含まれ得る。電池電解質層に高分子ゲル電

解質を用いる場合には、負極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダ、電子伝導性を高めるための導電助剤などが含まれていればよく、高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。電池電解質層に溶液電解質を用いる場合にも、負極材料には高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくてもよい。

【0030】

上記負極活物質成分以外に本発明の作用効果を損なわない範囲内で使用可能な負極活物質としては、従来公知のリチウムイオン二次電池で使用される負極活物質を用いることができる。具体的には、金属化合物、金属酸化物（ただし、上記した酸化物は除く）、 Li 金属化合物、 Li 金属酸化物（リチウム-遷移金属複合酸化物を含む）などを用いることができる。これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用して用いても良い。金属化合物としては、 LiAl 、 LiZn 、 Li_3Bi 、 Li_3Cd 、 Li_3Sd 、 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{0.17}\text{C}$ (LiC_6) 等から、金属酸化物としては、 SiO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 、 FeO 等から、 Li 金属化合物としては、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 等から、 Li 金属酸化物（リチウム-遷移金属複合酸化物）としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ で表されるリチウム-チタン複合酸化物等から選択し使用することができる。

【0031】

負極電極の構成材料の形状は、その種類等によって取り得る形状が異なり、例えば、平板状、波板状、棒状、粉末状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、負極電極の構成材料の種類に応じて、充放電特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択するのが望ましい。

【0032】

負極電極の構成材料のミクロ構造も、その種類等によって取り得る形状が異なり、例えば、積層状、球状、繊維状、螺旋状、フィブリル状が挙げられるがこれらに限定されない。いずれのミクロ構造であっても問題なく使用できるが、好ましくは、負極電極の構成材料の種類に応じて、充放電特性などの電池特性を向上

し得る最適のミクロ構造のものを適宜選択するのが望ましい。

【0033】

本発明の第1実施形態での負極活物質の粒径は、負極活物質膜厚を $30\ \mu\text{m}$ 以下として、電極内の電位ばらつきを低減する必要上、負極活物質微粒子の平均粒径は $0.1\sim 15\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲とするのが望ましい。

【0034】

上記導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0035】

上記バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、SBR、ポリイミドなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0036】

上記高分子ゲル電解質は、上記に規定したように、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、従来公知のリチウムイオン二次電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

【0037】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来既知の各種電解液を適宜使用することができるものである。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル

類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種類以上を混合した、非プロトン性溶媒等の可塑剤（有機溶媒）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0038】

イオン導伝性を有する固体高分子電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。

【0039】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などを使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したものである。

【0040】

上記イオン伝導性を高めるための電解質支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などを使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0041】

高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよいが、2：98～90：10の範囲である。すなわち、電池電極中の電解質材料からの電解液の染み出しについては、後述する絶縁層を形成することで効果的にシールすることができる。そのため、上記高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）に関しても、比較的電

池特性を優先したものとすることができる。

【0042】

本発明に係る負極電極の第2実施形態は、正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池用負極電極において、負極活物質膜厚が $1\mu\text{m}$ 未満で、かつ負極材料として炭素質材料を含有していることを特徴とするものである。この場合にも、上述した第1の実施形態と同様の作用効果を奏することができるものである。

【0043】

本発明に係る負極電極の第2実施形態での負極活物質膜厚は、 $1\mu\text{m}$ 未満である。これは、従来のカーボンやグラファイト等の炭素質材料でも膜厚を $1\mu\text{m}$ 未満という従来にない薄膜化により、電位ばらつきの原因となる活物質量のばらつき量が格段に低下し、電極内の電位ばらつきがあっても、リチウム析出の電位に達しないためにリチウムの析出を回避することができたものである。なお、負極活物質膜厚の下限値に関しては、特に制限されるべきものではなく、製造限界膜厚まで実用可能と言える。すなわち、使用する活物質の粒径や塗膜形成技術の進歩により、こうした薄膜化が十分に可能である（後述する実施例参照のこと）。

【0044】

上記第2実施形態での負極材料としてが、特に制限されるべきものではなく、従来公知の各種炭素質材料を用いることができ、例えば、カーボン、グラファイトなどを用いることができる。

【0045】

また、上記第2実施形態の負極電極では、上記炭素質材料を負極活物質として含有するものであればよく、他の材料成分に関しては特に制限されるべきものではなく、適用する電池の種類や使用用途などに応じて、適宜決定されるべきものであればよく、従来公知の各種成分を適用し得るものである。以下、リチウムイオン二次電池用負極電極として利用する場合を例にとり説明するが、本発明がこれらに制限されるべきものでないことはいうまでもない。

【0046】

すなわち、本発明の第2実施形態の負極電極では、上記負極活物質成分のほか

にも、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、他の負極活物質を含んでもよい。さらに、この他にも、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）などが含まれ得る。これらに関しては、負極活物質の粒径を除いて、既に本発明の第2実施形態の負極電極において説明したのと同様であるため、ここでの説明は省略する。

【0047】

本発明の第2実施形態での負極活物質の粒径は、負極活物質膜厚を1 μ m未満として、電極内の電位ばらつきを低減する必要上、負極活物質微粒子の平均粒径は膜厚に対し5%～100%の直径、好ましくは膜厚に対し10%～50%の直径の範囲とするのが望ましい。

【0048】

本発明に係る負極電極における、負極活物質、導電助剤、バインダ、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、リチウム塩の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。

【0049】

次に、本発明に係る負極電極は、正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池用負極材料として幅広く適用できるものである。本発明の負極電極を適用し得る電池としては、例えば、金属イオンとしてリチウムイオンをやり取りするリチウムイオン二次電池、金属イオンとしてナトリウムイオンをやり取りするナトリウムイオン二次電池、金属イオンとしてカリウムイオンをやり取りするカリウムイオン二次電池など、従来公知の正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池に幅広く適用し得るものである。高エネルギー密度、高出力密度が達成でき、車両の駆動電源用として大電流高速充電が強く望まれているリチウムイオン二次電池が望ましい。これは、本発明の負極電極を採用することで、通常のリチウムイオン二次電池において、従来のものよりも大電流での高速充電に適した電池を構成することができるためである。そのため高エネルギー密度、高出力密度が達成でき、車両の駆動電源用として大電流高速充放電に適

しサイクル寿命に優れたリチウムイオン二次電池が作製できるものである。したがって、以下の説明では、本発明の電池用負極電極を用いてなるリチウムイオン二次電池につき説明するが、これらに何ら制限されるべきものではない。

【0050】

すなわち、本発明の対象となるリチウムイオン二次電池は、上述した本発明の負極電極を用いたリチウムイオン二次電池であればよく、他の構成要件に関しては、何ら制限されるべきものではない。そこで、本発明の負極電極を採用してなる、通常のリチウムイオン二次電池すなわち、バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池につき、図面を用いて説明をする。ただし、より好適なバイポーラ型リチウムイオン二次電池についても、後で説明しており、双方で多くの構成要件が重複するため、いずれか一方で説明すればよい内容に関しては、重複を避けるためいずれか一方でのみ詳細に説明している。

【0051】

図1に、バイポーラ型でない扁平型（積層型）のリチウムイオン二次電池の断面概略図を示す。図1に示すリチウムイオン二次電池1では、電池外装材3に高分子-金属を複合したラミネートフィルムを用いて、その周辺部の全部を熱融着にて接合することにより、正極集電体5の両面に正極活物質層7が形成された正極板、電解質層9、および負極集電体11の両面（発電要素の最下層および最上層用は片面）に負極活物質層13が形成された負極板を積層した発電要素を収納し密封した構成を有している。また、上記の各電極板（正極板及び負極板）と導通される正極（端子）リード15および負極（端子）リード17が、各電極板の正極集電体5及び負極集電体11に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられ、上記熱融着部に挟まれて上記の電池外装材3の外部に露出される構造を有している。

【0052】

上記リチウムイオン二次電池は、扁平型（積層型）の電池構造にすることが好ましい。巻回型（円筒型）の電池構造とする場合には、正極および負極リード端子を取り出す個所のシール性を高めることが困難な場合があり、電気自動車やハイブリッド電気自動車に搭載する高エネルギー密度、高出力密度の電池では、リ

ード端子取り出し部位のシール性の長期の信頼性を確保できないためおそれがあるが、扁平型の構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点でも有利である。

【0053】

ここで、上記負極（主に負極活物質層）に、本発明の負極電極を利用するものであり、他の構成要件に関しては、特に制限されるべきものではない。

【0054】

また、上記リチウムイオン二次電池の電極には、リチウムイオンを吸蔵、脱離できる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離できる負極を用い、電極以外の発電要素には、電解質として、セパレータとこれに染み込ませた電解液（溶液系電解質）、またはゲル状もしくは固体状高分子を用いてなるゲル電解質若しくは固体電解質、またはセパレータを含む固体電解質若しくはゲル電解質を用いることができる。すなわち、上記リチウムイオン二次電池の中には、溶液系電解質電池のほか、ポリマーリチウムイオン二次電池といわれる固体状電解質電池やゲル状電解質電池も含まれるものである。

【0055】

正極には、正極集電体および正極活物質層のほか、正極集電体の先端部に取り付けられた正極端子リードまでを含めて称する場合もある。正極板は、正極集電体のうち正極活物質層を具備する反応部をいうものとする。負極には、負極集電体および負極活物質層のほか、負極集電体の先端部に取り付けられた負極端子リードまでを含めて称する場合もある。負極板は、負極集電体のうち負極活物質層を具備する反応部をいうものとする。したがって、本発明の発電素子は、発電素子を構成する負極板と、該負極板と電氣的に接続される負極端子リードと、電解質層と、正極板と、該正極板と電氣的に接続される正極端子リードとが具備されてなるものといえる。

【0056】

上記正極には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 を主材料とする正極活物質、負極には、グラファイトまたは非晶質炭素であるハードカーボン为主材料とする負極活物質を用いることが望ましいが、特に限定されない。正極集電体

及び負極集電体にはラスプレート、すなわちプレートに切目を入れたものをエキスパンドすることにより網目空間が形成されるプレートにより構成されている。電解質層に用いられるセパレータ、電解液およびゲル状ないし固体状電解質に関しても、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができる。これらに関しては、後述するバイポーラ電池において説明する。

【0057】

本発明において、正極板、電解質層および負極板を積層または巻回した発電要素は、従来の発電素子と同様に構成される。例えば、正極板は、正極集電体の反応部の両面に正極活物質の主材料と有機電解液を吸収保持するポリマーを含む正極活物質を塗布乾燥させて、正極活物質層を正極集電体に支持させている。また負極板は、Cu板等の負極集電体の両面に負極活物質の主材料と有機電解液を吸収保持するポリマーを含む負極活物質を塗布乾燥させて、負極活物質層を負極集電体に支持させている。電解質層は、電解液を含浸したセパレータで構成されている。このセパレータは、有機電解液を吸収保持するポリマー電解質シートからなる多孔性シートで構成されている。負極板の上側の負極活物質層を電解質層を介してその上方の正極板の正極活物質層に対向させると共に、負極板の下側の負極活物質層を電解質層を介してその下方の正極板の正極活物質層に対向させた状態で、これらを積層状態にして熱接合により一体化して、積層電極（発電素子）を構成している。

【0058】

上記電極端子リードに用いられる金属（合金を含む）としては、Cu、Feから選ばれる金属を用いることができるが、Al、SUS（ステンレス鋼）といった金属またはこれらを含む合金材料も同様に使用可能である。電極端子リード全体の抵抗増加を抑える観点からは、Cuを用いることが望ましい。さらに外装材の高分子材料との密着性を向上させるために、電極端子リードに表面被覆層を形成してもよい。表面被覆層にはNiが最も好適に使用できるが、Ag、Auといった金属材料も同様に使用可能である。

【0059】

また、電池外装材である高分子－金属を複合したラミネートフィルム（単に、

高分子-金属複合ラミネートフィルムとも称する)としては、特に制限されるべきものではなく、高分子フィルム間に金属フィルムを配置し全体を積層一体化してなる従来公知のものを使用することができる。具体例としては、例えば、高分子フィルムからなる外装保護層(ラミネート最外層)、金属フィルム層、高分子フィルムからなる熱融着層(ラミネート最内層)のように配置し全体を積層一体化してなるものが挙げられる。詳しくは、外装材に用いられる高分子-金属複合ラミネートフィルムは、上記金属フィルムの両面に、高分子フィルムとして、まず耐熱絶縁樹脂フィルムを形成し、少なくとも片面側の耐熱絶縁樹脂フィルム上に熱融着絶縁性フィルムが積層されたものである。かかるラミネートフィルムは、適当な方法にて熱融着させることにより、熱融着絶縁性フィルム部分が融着して接合し熱融着部が形成される。上記金属フィルムとしては、アルミニウムフィルム等が例示できる。また、上記絶縁性樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテトラフタレートフィルム(耐熱絶縁性フィルム)、ナイロンフィルム(耐熱絶縁性フィルム)、ポリエチレンフィルム(熱融着絶縁性フィルム)、ポリプロピレンフィルム(熱融着絶縁性フィルム)等が例示できる。ただし、本発明の外装材は、これらに制限されるべきものではない。

【0060】

こうしたラミネートフィルムでは、超音波溶着等により熱融着絶縁性フィルムを利用して1対ないし1枚(袋状)のラミネートフィルムの熱融着による接合を、容易かつ確実に行うことができる。なお、電池の長期信頼性を最大限高めるためには、ラミネートシートの構成要素である金属フィルム同士を直接接合してもよい。金属フィルム間にある熱融着性樹脂を除去もしくは破壊して金属フィルム同士を接合するには超音波溶着を用いることができる。

【0061】

本発明のリチウムイオン二次電池は、電池内の電氣的な接続形態(電極構造)で見た場合、上述したバイポーラ型ではない(内部並列接続タイプ)のリチウムイオン二次電池のほか、バイポーラ型(内部直列接続タイプ)リチウムイオン二次電池にも適用し得るものである。また、リチウムイオン二次電池の構造で区別した場合にも、積層型(扁平型)電池、巻回型(円筒型)電池など特に制限され

るべきものではなく、従来公知のいずれの構造にも適用し得るものである。同様にリチウムイオン二次電池の電解質の種類で区別した場合にも、特に制限されるべきものではなく、溶液系電解質型（電解液をセパレータに含浸させるタイプ）電池、高分子ゲル電解質型電池、固体高分子電解質（全固体電解質）型電池など、従来公知のいずれの電解質型電池にも適用し得るものである。

【0062】

好ましくは、集電体の一方の面に正極が形成され、他方の面に負極が形成されたバイポーラ電極を、電解質を挟んで複数枚直列に積層した構造をとるバイポーラ型のリチウムイオン二次電池である。これは、バイポーラ型のリチウムイオン二次電池では、通常の電池に比べて単電池の電圧が高く、容量、出力特性に優れた電池を構成できるためである。すなわち、本発明の負極電極をバイポーラ電池に用いることにより、高電圧、高出力の電池を形成することができる点で有利である。更に、正極活物質としてリチウム-遷移金属複合酸化物を用いたバイポーラ型のリチウムイオン二次電池では、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料であるから、これらの材料を正極電極に用いることにより、出力特性により優れた電池を形成することができる点で有利である。更にまた、電解質にゲル状もしくは固体状高分子を用いたバイポーラ型のリチウムイオン二次電池では、液漏れが生じないので、液絡の問題が無く信頼性が高く、かつ簡易な構成で出力特性に優れたバイポーラ電池を形成することができる点で有利である。

【0063】

以下、本発明のリチウムイオン電池の好適な態様の1つである、上記バイポーラ型のリチウムイオン二次電池（以下、単にバイポーラ電池とも称する）を図面を用いて説明するが、本発明がこれらに制限されるべきものではないことはいうまでもない。

【0064】

図2には、バイポーラ電池の全体構造を模式的に表わした概略断面図を示す。図2に示したように、バイポーラ電池21では、1枚または2枚以上で構成される集電体23の片面に正極電極（正極活物質層ともいう）25を設け、もう一方の面に本発明の負極電極（負極活物質層ともいう）27を設けたバイポーラ電極

29を、固体電解質層31を挟み隣合うバイポーラ電極29の電極層25、27が対向するようになっている。すなわち、バイポーラ電池21では、集電体23の片方の面上に正極層25を有し、他方の面上に負極層27を有するバイポーラ電極（電極層）29を、電解質層31を介して複数枚積層した構造の電極積層体（バイポーラ電池本体）33からなるものである。また、こうしたバイポーラ電極29等を複数枚積層した電極積層体33の最上層と最下層の電極25a、27aは、バイポーラ電極構造でなくともよく、集電体23（または端子板）に必要な片面のみの電極層（正極活物質層25aおよび負極活物質層27a）を配置した構造としてもよい。また、バイポーラ電池21では、上下両端の集電体23にそれぞれ正極および負極リード35、37が接合されている。なお、バイポーラ電極の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。本発明では、シート状電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できるものであるので、バイポーラ電極の積層回数を少なくしてもよい。また、本発明のバイポーラ電池21では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電極積層体33部分を電池外装材（外装パッケージ）39に減圧封入し、電極リード35、37を電池外装材39の外部に取り出した構造とするのがよい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）をポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆した高分子-金属複合ラミネートフィルムなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電極積層体7を収納し減圧封入（密封）し、電極リード35、37を電池外装材39の外部に取り出した構成とするのが好ましい。このバイポーラ電池21の基本構成は、複数積層した単電池層（単セル）が直列に接続された構成ともいえるものである。

【0065】

以下、本発明のバイポーラ電池の構成要素を中心に説明する。

【0066】

[集電体]

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス

(SUS)箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、SUSとアルミニウムのクラッド材あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を用いることができるが、SUS及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電氣的に接続していれば良い。

【0067】

複合集電体における正極集電体および負極集電体の各厚みは、負極活物質膜厚を $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ の範囲に制限することとの関係から、両集電体とも、例えば、 $1\sim 30\mu\text{m}$ 程度である。好ましくは集電体（複合集電体を含む）の厚さが $1\sim 20\mu\text{m}$ 程度であるのが電池の薄型化の観点からは望ましい。

【0068】

[正極電極]

ここで、正極電極の構成材料としては、正極活物質を含むものであれば良く、さらに必要に応じて、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、固体電解質、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩などが含まれ得る。

【0069】

正極活物質としては、遷移金属とリチウムとの複合酸化物（リチウム-遷移金属複合酸化物）を好適に使用できる。具体的には、 LiMn_2O_4 などの $\text{Li}\cdot\text{Mn}$ 系複合酸化物、 LiCoO_2 などの $\text{Li}\cdot\text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Li_2CrO_4 などの $\text{Li}\cdot\text{Cr}$ 系複合酸化物など、 LiNiO_2 などの $\text{Li}\cdot\text{Ni}$ 系複合酸化物、 LiFeO_2 などの $\text{Li}\cdot\text{Fe}$ 系複合酸化物およびこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したもの（例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ （

0 < x < 1) 等) などが使用できるなど、Li 金属酸化物から選択し使用するが、本発明はこれらの材料に限定されるものではない。これらリチウム-遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる点で有利である。この他、LiFePO₄などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物; V₂O₅、MnO₂、TiS₂、MoS₂、MoO₃などの遷移金属酸化物や硫化物; PbO₂、AgO、NiOOHなどが挙げられる。

【0070】

また、正極活物質の種類以外は、基本的に「本発明の負極電極に用いられる負極材料」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0071】

正極活物質膜厚は、特に限定するものではなく、配合量について述べたように、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきであるが、負極活物質膜厚を30 μm以下、好ましくは1～30 μmの範囲に制限することとの関係から、正極活物質膜厚も1～30 μm程度とするのが望ましい。

【0072】

[負極電極]

負極電極に関しては、「本発明の負極電極に用いられる負極材料」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0073】

[電解質層]

本発明では、その使用目的に応じて、(a) 高分子ゲル電解質、(b) 高分子固体電解質または(c) 電解液を染み込ませたセパレータ、のいずれにも適用し得るものである。

【0074】

(a) 高分子ゲル電解質

高分子ゲル電解質としては、特に制限されるべきものではなく、従来のゲル電

解質層に用いられているものを適宜利用することができる。ここで、ゲル電解質とは、ポリマーマトリックス中に電解液を保持させたものをいう。なお、本発明において、全固体高分子電解質（単に、高分子固体電解質ともいう）と、ゲル電解質との違いは、以下のとおりである。

【0075】

・ポリエチレンオキシド（PEO）などの全固体高分子電解質に、通常のリチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものがゲル電解質である。

【0076】

・ポリふっ化ビニリデン（PVDF）など、リチウムイオン伝導性をもたない高分子の骨格中に、電解液を保持させたものもゲル電解質にあたる。

【0077】

・ゲル電解質を構成するのポリマー（ホストポリマーないしポリマーマトリックスとも称する。）と電解液の比率は幅広く、ポリマー100質量%を全固体高分子電解質、電解液100質量%を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲル電解質にあたる。

【0078】

上記ゲル電解質の、ホストポリマーとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができるが、好ましくは、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）およびそれらの共重合体が望ましく、溶媒には、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチロラクトン（GBL）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、およびそれらの混合物が望ましい。

【0079】

上記ゲル電解質の、電解液（電解質塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができる。具体的には、通常リチウムイオン電池で用いられるものであればよく、例えば、 LiPF_6 、L

LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒（可塑剤）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0080】

本発明におけるゲル電解質中の電解液の割合としては、特に制限されるべきものではないが、イオン伝導度などの観点から、数質量%～98質量%程度とするのが望ましい。本発明では、電解液の割合が70質量%以上の、電解液が多いゲル電解質について、特に効果がある。

【0081】

また、本発明では、ゲル電解質に含まれる電解液の量は、ゲル電解質内部で略均一になるようにしてもよいし、中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしていてもよい。前者は、より広範囲で反応性を得ることができるため好ましく、後者は、外周部の全固体高分子電解質部の電解液に対するシール性を高めることができる点で好ましい。中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしていく場合には、上記ホストポリマーには、リチウムイオン伝導性のあるポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）およびそれらの共重合体を用いることが望ましい。

【0082】

(b) 高分子固体電解質

全固体高分子電解質としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができる。具体的には、イオン伝導性を有する高分子から構成される層であり、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。全固体高分子電解質としては、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。固体高分子電解質中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアルキレンオキシド系高分子は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

【0083】

(c) 電解液を染み込ませたセパレータ

セパレータに染み込ませることのできる電解液としては、既に説明した正極層の高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

【0084】

上記セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができるものであり、例えば、上記電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）を用いることができる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータは、電解質（電解液）との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するものである。

【0085】

該ポリマーの材質としては、例えば、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミドなどが挙げられる。

【0086】

上記セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできないが、電気自動車（E V）やハイブリッド電気自動車（H E V）などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、負極活物質膜厚を $30\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲に制限することとの関係から、単層あるいは多層で $1\sim 30\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 20\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。セパレータの厚さが、かかる範囲にあることでセパレータに微粒が食い込むことによって発生する短絡の防止と、高出力のために電極間を狭くすることが望ましいという理由から、厚さ方向の機械的強度と高出力性の確保という効果がある。また電池を複数接続する場合には、電極面積が増大することから、電池の信頼性を高めるために上記範囲のなかでも厚形のセパレータを用いることが望ましい。

【0087】

上記セパレータの微細孔の径は、最大で $1\ \mu\text{m}$ 以下（通常、数十 nm 程度の孔径である）であることが望ましい。セパレータの微細孔の平均径が、上記範囲にあることで熱によってセパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きるという理由から、異常時信頼性が上がり、その結果として耐熱性が向上するという効果がある。すなわち、過充電で電池温度が上昇していったとき（異常時）に、セパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きることで、電池（電極）の正極（+）から負極（-）側に Li イオンが通れなくなり、それ以上は充電できなくなる。そのため過充電できなくなり、過充電が解消する。その結果、電池の耐熱性（安全性）が向上するほか、ガスがでて電池外装材の熱融着部（シール部）が開くのを防止できる。ここでセパレータの微細孔の平均径は、セパレータを走査電子顕微鏡等で観察し、その写真をイメージアナライザ等で統計的に処理した平均径として算出される。

【0088】

上記セパレータの空孔率は $20\sim 50\%$ であることが望ましい。セパレータの空孔率が、上記範囲にあることで電解質（電解液）の抵抗による出力低下の防止と、微粒がセパレータの空孔（微細孔）を貫くことによる短絡の防止という理由から出力と信頼性の両方を確保するという効果がある。ここでセパレータの空孔率とは、原材料レジンの密度と最終製品のセパレータの密度から体積比として求

められる値である。

【0089】

上記セパレータへの電解液の含浸量は、セパレータの保液能力範囲まで含浸させればよいが、当該保液能力範囲を超えて含浸させてもよい。これは、電解質シール部に樹脂を注入して電解質層からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層に保液できる範囲であれば含浸可能である。該電解液は、電解質シール部に樹脂を注入する際に各電極間ごとに通液口（各1箇所ずつ；コネクタ挿入前の集電体露出部分を利用してもよい）を残しておき、ここから真空注液法などにより注液した後、当該通液口に樹脂を注入して完全にシールすることができるなど、従来公知の方法でセパレータに電解液を含浸させることができる。

【0090】

なお、上記（1）～（3）の電解質層は、1つの電池の中で併用してもよい。

【0091】

また、高分子電解質は、高分子ゲル電解質層、正極活物質層、負極活物質層に含まれ得るが、同一の高分子電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子電解質を用いてもよい。

【0092】

ところで、現在好ましく使用される高分子ゲル電解質用のホストポリマーは、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。従って、溶液系のリチウムイオン電池で一般に使用される、酸化還元電位の高い正極剤を使用する場合には、負極の容量が、高分子ゲル電解質層を介して対向する正極の容量より少ないことが好ましい。負極の容量が対向する正極の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。なお、正極および負極の容量は、正極および負極を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。

【0093】

ただし、負極の容量を対向する正極の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要が

ある。例えば、一のセル（単電池層）の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

【0094】

電池を構成する電解質層の厚さは、特に限定するものではない。しかしながら、コンパクトなバイポーラ電池を得るためには、電解質としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましい。更に、本発明では負極活物質膜厚を $30\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲に制限することとの関係から、電解質層の厚さは $1\sim 30\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度である。

【0095】

[絶縁層]

絶縁層は、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲に形成されてなるものである。本発明では、必要に応じて、電極の周囲に絶縁層を設けてもよい。これは、車両駆動用ないし補助用電源として利用するような場合には、たとえ固体電解質を用いて電解液による短絡（液落）を完全に防止したとしても、電池への振動や衝撃が長期にわたり負荷される。そのため、電池寿命の長期化の観点からは、絶縁層を設置することがより長期間の信頼性、安全性を確保する上で望ましく、高品質の大容量電源を提供できる点で望ましいためである。

【0096】

該絶縁層としては、絶縁性、固体電解質の脱落に対するシール性や外部からの水分の透湿に対するシール性（密封性）、電池動作温度下での耐熱性などを有するものであればよく、例えば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

【0097】

[正極および負極端子板]

正極および負極端子板は、必要に応じて使用すればよい。すなわち、バイポーラ型のリチウムイオン電池の積層（ないし巻回）構造によっては、最外部の集電体から電極端子を直接取り出しても良く、この場合には正極および負極端子板は

用いなくとも良い（図 2 参照のこと）。

【0098】

正極および負極端子板を用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質および集電体はいずれも機械的強度が弱いため、これらを両側から挟みし支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正極および負極端子板の厚さは、通常 0.1～2 mm 程度が望ましいといえる。

【0099】

正極および負極端子板の材質は、通常リチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などを利用することができる。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

【0100】

正極端子板と負極端子板との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極端子板は、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

【0101】

正極および負極端子板は、集電体の電極形成部ないし電極形成部よりも外側に設定する折り線近傍までの範囲と同じサイズであればよい。

【0102】

[正極および負極リード]

正極および負極リードに関しては、上述したバイポーラ型ではない通常のリチウムイオン電池で用いられる公知のリードを用いることができる。なお、電池外装材（電池ケース）から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆しておくのが好ましい。

【0103】

[電池外装材（電池ケース）]

バイポーラ型に限らず、リチウムイオン電池では、使用する際の外部からの衝

撃、環境劣化を防止するために、電池本体である電池積層体ないし電池巻回体全体を電池外装材ないし電池ケースに収容するのが望ましい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）の両面をポリプロピレンフィルム等の絶縁体（好ましく耐熱性の絶縁体）で被覆した高分子-金属複合ラミネートフィルム（例えば、ポリプロピレン-アルミニウム複合ラミネートフィルム；単にアルミラミネートフィルムともいう）など、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成とするのが好ましい。この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートフィルムなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。

【0104】

次に、本発明のリチウムイオン二次電池の用途としては、例えば、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）や燃料電池自動車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。この場合には、本発明のリチウムイオン電池を複数個接続して構成した組電池とすることが望ましい。すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池を少なくとも2個以上を用いて直列および／または並列に接続して構成し構成し組電池化することにより、高容量、高出力の電池モジュールを形成することが出来る。そのため、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、比較的安価に対応することが可能になる。

【0105】

具体的には、例えば、上記のリチウムイオン二次電池をN個並列に接続し、N個並列にしたリチウムイオン二次電池をさらにM個直列にして金属製ないし樹脂製の組電池ケースに収納し、組電池とする。この際、リチウムイオン二次電池の直列／並列接続数は、使用目的に応じて決定する。例えば、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）など大容量電源として、高エネルギー密度

、高出力密度が求められる車両の駆動用電源に適用し得るように組み合わせればよい。また、組電池用の正極端子および負極端子と、各リチウムイオン二次電池の電極リードとは、リード線等を用いて電氣的に接続すればよい。また、リチウムイオン二次電池同士を直列／並列に接続する際には、スペーサやバスバーのような適当な接続部材を用いて電氣的に接続すればよい。ただし、本発明の組電池は、ここで説明したものに制限されるべきものではなく、従来公知のものを適宜採用することができる。

【 0 1 0 6 】

本発明では、上記のリチウムイオン二次電池および／または組電池を駆動用電源として搭載した車両とすることができる。本発明のリチウムイオン二次電池および／または組電池は、上述のように各種特性を有し、特に、コンパクトな電池である。このため、エネルギー密度および出力密度に関して、とりわけ厳しい要求がなされる車両、例えば、電気自動車やハイブリッド電気自動車等の駆動用電源として好適であり、燃費、走行性能に優れた電気自動車、ハイブリッド自動車を提供できる。例えば、電気自動車ないしハイブリッド電気自動車の車体中央部の座席下に組電池を駆動用電源として搭載するのが、社内空間およびトランクルームを広く取れるため便利である。ただし、本発明では、これらに何ら制限されるべきものではなく、組電池ないし電池は、車両の床下、トランクルーム、エンジンルーム、屋根、ボンネットフード内などに設置することができる。なお、本発明では、組電池だけではなく、使用用途によっては、リチウムイオン二次電池を搭載するようにしてもよいし、これら組電池とリチウムイオン二次電池を組み合わせで搭載するようにしてもよい。また、本発明のリチウムイオン二次電池および／または組電池を駆動用電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車やハイブリッド電気自動車が好ましいが、これらに制限されるものではない。

【 0 1 0 7 】

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の各種の方法を適宜利用することができる。以下に、リチウムイオン二次電池の好適な態様の 1 つである電解質層にゲル状もしくは固体状

高分子を用いているバイポーラ電池を例にとり説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるべきものでない。

【0108】

(1) 正極用組成物の塗布

まず、適当な集電体（正極集電体を含む）を準備する。正極用組成物は通常はスラリー（正極用スラリー）として得られ、集電体（または正極集電体）の一方の面に塗布される。

【0109】

正極用スラリーは、正極活物質を含む溶液である。他成分として、導電助剤、バインダ、重合開始剤、固体電解質の原料である重合性ポリマーおよび電解質支持塩などが任意で含まれる。例えば、正極用スラリーは、正極活物質を含む溶剤中に重合性ポリマー、導電助剤を添加し、更に重合開始剤、電解質支持塩を添加し、ホモミキサー等で攪拌することで得られる。

【0110】

正極活物質、導電助剤、バインダ、電解質支持塩、固体電解質の高分子原料（重合性ポリマー）に関しては、バイポーラ電池の構成要件である「正極電極」ないし本発明の「負極電極」の項で記載した内容と同様であるため、ここでの説明を省略する。

【0111】

重合開始剤は、重合方法（熱重合法、紫外線重合法、放射線重合法、電子線重合法など）や重合させる化合物に応じて適宜選択する必要がある。例えば、紫外線重合開始剤としてベンジルジメチルケタール、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられるが、これらに制限されるべきものではない。

【0112】

N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、n-ピロリドンなどのスラリー粘度調整用溶媒は、正極用スラリーの種類に応じて適宜選択する。

【0113】

正極活物質、電解質支持塩、導電助剤の添加量は、バイポーラ電池の使用目的等に応じて調節すればよく、通常用いられる量を添加すればよい。重合開始剤の

添加量は、固体電解質用の高分子原料（重合性ポリマー）に含まれる架橋性官能基の数に応じて決定される。通常は上記高分子原料に対して 0.01～1 質量％程度である。

【0114】

（２）正極電極の形成

正極用スラリーが塗布された集電体（正極集電体を含む）を乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、正極用スラリーによって、熱、紫外線、放射線、電子線等により重合性ポリマーを重合（架橋）させて、集電体上に正極電極を形成する。乾燥ないし熱重合は真空乾燥機などを用いることができるなど、従来公知の装置を用いることができる。乾燥ないし熱重合の条件は塗布された正極用スラリーに応じて決定され、一義的に規定できないが、例えば、乾燥ないし熱重合条件は、通常は 40～150℃で 5 分～20 時間である。

【0115】

（３）負極用組成物の塗布

集電体の正極電極が形成された面と反対側の面に、または負極集電体の一方の面に、負極活物質を含む負極用組成物（負極用スラリー）を塗布する。本発明では、得られる負極電極の負極活物質膜厚が 30 μ m 以上、好ましくは 1～30 μ m の範囲となるように、塗布量を調整する。

【0116】

負極用スラリーは、負極活物質、特に本発明の負極電極の形成に用いられる負極材料を含む溶液である。他成分として、導電助剤、バインダ、重合開始剤、固体電解質の高分子原料および電解質支持塩などが任意で含まれる。使用される原料や添加量については、「（１）正極用組成物の塗布」の項での説明と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0117】

（４）負極電極の形成

負極用スラリーが塗布された集電体（負極集電体を含む）を乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、負極用スラリーによって、熱、紫外線、放射線、電子線等により重合性ポリマーを重合（架橋）させて、集電体上に負極電極

を形成する。集電体（負極集電体を除く）の場合にはバイポーラ電極が完成する。乾燥および重合装置及び条件等に関しては、「（２）正負極電極の形成」の項で説明したのと同様であるためここでの説明は省略する。

【0118】

なお、上記（１）正極用組成物の塗布～（４）負極電極の形成の工程は、特に順序を問わない。例えば、（３）～（４）の工程を先に行い、その後（１）～（２）の工程を行っても良い。また、集電体の両側に（１）と（３）の工程を同時に行い、（２）と（４）の工程を同時に行うようにしても良い。更に、（１）と（３）の工程は別々（いずれが先でも良い）に行い、次に（２）と（４）の工程を同時に行っても良いなど、工程順序は（１）～（４）の工程順序に何ら制限されるべきものではない。

【0119】

（５）電解質層（ないしポリマー電解質膜）の作製

高分子固体電解質層（ないしポリマー電解質膜）を用いる場合には、例えば、固体電解質の原料高分子（重合性ポリマー）、電解質支持塩等をNMPのような溶媒に溶解させて調製した溶液（「ポリマー電解質膜形成用の重合性ポリマーを含有する溶液」または単に「重合性ポリマー含有溶液」ともいう）を重合（硬化）、加熱乾燥させることによって製造される。また、高分子ゲル電解質層を用いる場合には、例えば、高分子ゲル電解質の原料として、ホストポリマーと電解液、リチウム塩、重合開始剤等からなるプレゲル溶液を不活性雰囲気下で重合（硬化）、加熱乾燥させることによって製造される。

【0120】

例えば、上記（１）～（４）の工程により重合反応を終了した正極電極および／または負極電極の上に、溶媒に重合性ポリマー、重合開始剤及び電解質支持塩を添加混合して調製された重合性ポリマー含有溶液またはプレゲル溶液を塗布し、該重合性ポリマー含有溶液またはプレゲル溶液と接する表面が平滑である支持体を気泡が残らないように密着させ、不活性雰囲気下、特定の膜厚を保持した状態で熱重合、紫外線重合、放射線重合または電子線重合を行い、所定の厚さの固体またはゲル電解質層ないしポリマー電解質膜を作製する。重合反応終了後、正

極電極および／または負極電極上の支持体を取り除き、表面にポリマー電解質膜を有する正極電極および／または負極電極をそれぞれ作製する。これらを充分乾燥後貼り合わせた際の、電極間の固体電解質層またはゲル電解質層の膜厚を $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にするには、本工程において、例えば、スペーサなどを用いて、上記の如く特定の膜厚を保持できる状態で重合するのが望ましい。

【0121】

また、正極電極及び負極電極表面の片方あるいは両方に前述の重合性ポリマー含有溶液またはプレゲル溶液を塗布し、これらを支持体で挟み込んだ後、熱重合や放射線重合、電子線重合することができるが、この場合も固体電解質層またはゲル電解質層の膜厚は、上述したように $1 \sim 30 \mu\text{m}$ にするのが望ましく、スペーサなどを用いて制御できる。

【0122】

あるいは、別途、電極間に積層される固体電解質層またはゲル電解質層ないしポリマー電解質膜を準備してもよい。この場合には、例えば、上記ポリマー電解質膜形成用の重合性ポリマーを含有する溶液またはプレゲル溶液を、上記支持体ないし適当な離型フィルム上に塗布し、別の支持体ないし離型フィルムを気泡が残らないように密着させ、特定の膜厚を保持した状態で熱重合、紫外線重合、放射線重合または電子線重合を行い、所定の厚さの固体電解質層またはゲル電解質層ないしポリマー電解質膜を作製することもできる。この場合も固体電解質層またはゲル電解質層の膜厚は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ にするのが望ましく、スペーサなどを用いて制御できる。

【0123】

上記支持体としては、重合方法により適宜最適なものを選択すればよい。例えば、紫外線を照射して重合を行う場合には、紫外線透過性を有する支持体、例えば、透明基板を用いる必要がある。また、加熱して熱重合反応させる場合には、加熱温度下で耐熱性を有する支持体であればよく、耐熱性の樹脂フィルムや樹脂シートなどを用いることができる。また、電子線や放射線を照射して重合を行う場合には、これら電子線や放射線は透過性が強いため、電極側から照射しても目的を達成することができるため、支持体は、特定の膜厚を保持（支持）できるも

のであればよい。

【0124】

上記離型フィルムは、製造過程で80℃程度に加熱されることもありえるため、当該温度程度での十分な耐熱性を有し、さらにポリマー電解質膜形成用の重合性ポリマーを含有する溶液またはプレゲル溶液との反応性がなく、製造過程で剥離し除去する必要上、離型性に優れたものを用いるのが望ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンフィルムなどを使用することができるが、これらに制限されるべきものではない。また、これらのフィルムに適当な離型剤、例えば、シリコン系離型剤などを塗布乾燥してなるものを用いることができる。

【0125】

重合装置に関しては、重合方法により従来公知の重合装置を選択すればよく、例えば、熱重合反応させるには、真空乾燥機（真空オーブン）などを用いることができる。重合条件に関しても、重合方法ごとに最適な条件を適宜選択して行えばよく、例えば、熱重合反応の条件は上記溶液に応じて決定され、一義的に規定できないが、通常は30～110℃で0.5～12時間である。

【0126】

また、上記熱重合以外の重合方法、例えば、紫外線重合開始剤を用いて紫外線重合反応させる場合には、紫外線透過性のギャップに上記溶液を流し込み、乾燥及び光重合ができるような紫外線照射装置を用いて紫外線を照射して、溶液またはプレゲル溶液内の固体電解質の高分子原料（重合性ポリマー）を光重合反応（架橋反応）を進行させて製膜するとよい。ただし、この方法に限定されないことは勿論である。重合開始剤の種類に応じて、放射線重合、電子線重合、熱重合などを使いわけるとよい。

【0127】

なお、得られる固体電解質層またはゲル電解質層の幅は、バイポーラ電極の集電体の電極形成部サイズよりも若干小さくすることが多いが、特に制限されるものではない。

【0128】

上記溶液またはプレゲル溶液の組成成分やその配合量などについては、使用目的に応じて適宜決定されるべきものである。

【0 1 2 9】

(6) バイポーラ電極と電解質層（ないしポリマー電解質膜）との積層

①電解質層（ないしポリマー電解質膜）が一面または両面に形成されたバイポーラ電極の場合には、高真空下で十分加熱乾燥してから、電解質層（ないしポリマー電解質膜）が形成された電極を適当なサイズに複数個切りだし、切り出された電極を直接貼り合わせたものを複数層積層することにより、バイポーラ電池本体（電極積層体）を作製する。

【0 1 3 0】

②別々にバイポーラ電極と電解質層（ないしポリマー電解質膜）を作製した場合には、高真空下で十分加熱乾燥してから、バイポーラ電極と電解質層（ないしポリマー電解質膜）をそれぞれを適当なサイズに複数個切りだす。切りだされたバイポーラ電極と電解質層（ないしポリマー電解質膜）とを所定数貼り合わせたものを複数層積層することにより、バイポーラ電池本体（電極積層体）を作製する。

【0 1 3 1】

上記電極積層体の積層数は、バイポーラ電池に求める電池特性を考慮して決定される。また、正極側の最外層には、集電体上に正極層のみを形成した電極を配置する。負極側の最外層には、集電体上に負極層のみを形成した電極を配置する。

【0 1 3 2】

また、バイポーラ電極と電解質層（ないしポリマー電解質膜）とを積層、あるいは電解質層（ないしポリマー電解質膜）が形成された電極を積層させてバイポーラ電池を得る段階は、電池内部に水分等が混入するのを防止する観点から、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、アルゴン雰囲気下や窒素雰囲気下でバイポーラ電池を作製するとよい。

【0 1 3 3】

(7) 絶縁層の形成

本発明では、例えば、電極積層体の電極形成部の周囲を、所定の幅でエポキシ樹脂（前駆体溶液）等に浸漬または樹脂を注入ないし含浸する。いずれの場合にも、事前に集電体を離型性マスキング材等を用いてマスキング処理しておく。その後エポキシ樹脂を硬化させて、絶縁部を形成し、その後、マスキング材を剥がせばよい。

【0134】

（８）リード端子の接続

バイポーラ電池本体（電池積層体）の両最外層の電子伝導性層上にそれぞれ、正極端子板、負極端子板を設置し、該正極端子板、負極端子板に、さらに正極リード、負極リードを接合（電氣的に接続）する（図２参照のこと。）。正極リードおよび負極リードの接合方法としては、接合温度の低い超音波溶接等が好適に利用し得るものであるが、これに限定されるべきものではなく、従来公知の接合方法を適宜利用することができる。

【0135】

（９）パッキング（電池の完成）

最後に、電池積層体全体を、外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池外装材ないし電池ケースで封止し、バイポーラ電池を完成させる。封止の際には、正極リード、負極リードの一部を電池外部に取り出す。電池外装材（電池ケース）の材質は、内面がポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆された金属（アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅など）が好適である。

【0136】

【実施例】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例に限定されるものではない。

【0137】

実施例 1

電池を作製するにあたり、まず正極を以下のように作製した。

【0138】

活物質として 85 質量%の平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 、導電助剤とし

て5質量%のアセチレンブラック、バインダとして10質量%のポリフッ化ビニリデンを乾式混合した後、これに溶媒としてNMPを等重量加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、その後、正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔上にコーターで塗布した。そして、塗布したものを真空乾燥機にて 90°C で2時間以上加熱乾燥して正極を作製した。作製した正極は、残留溶媒を除くため使用前に真空容器に入れて 90°C にて12時間高真空下で加熱乾燥した。

【0139】

セパレータは $20\mu\text{m}$ の厚みのポリプロピレンセパレータを用いた。

【0140】

負極は、活物質として90質量%の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が2質量%のものを用いた。）、バインダとして10質量%のポリフッ化ビニリデンを乾式混合した後、これに溶媒としてNMPを等重量加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、その後、負極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔上にコーターで塗布した。そして、塗布したものを真空乾燥機にて 90°C で2時間以上加熱乾燥して負極を作製した。作製した負極は、残留溶媒を除くため使用前に真空容器に入れて 90°C にて12時間高真空下で加熱乾燥した。

【0141】

正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）はそれぞれ $30\mu\text{m}$ として形成した。

【0142】

その後負極、セパレータ、正極を順次積層し、2Mの LiBF_4 /エチレンカーボネート- γ -ブチロラクトン（1：4体積比）電解液を含浸させた後に、ラミネート袋中に真空シールし、容量500mAhに相当する、バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池（単セル）を計30個作製した。

【0143】

作製した電池の内15個は、一度500mAの電流で充放電し、その後5Aの定電流で $4.2\text{V}\sim 3.0\text{V}$ の間で100回繰り返し充放電を行ない、サイクル後の電池の解体によって目視で金属リチウムの析出を確認した。

【0144】

残りの 1 5 個は、一度 5 0 0 m A の電流で充放電し、その後 1 0 A の定電流で 4 . 2 V ~ 3 . 0 V の間で 1 0 0 回繰返し充放電を行ない、サイクル後の電池の解体によって目視で金属リチウムの析出を確認した。

【 0 1 4 5 】

実施例 2

負極にホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が 2 質量 % のものを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ 1 5 μ m として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【 0 1 4 6 】

実施例 3

負極にホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が 2 質量 % のものを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ 5 μ m として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【 0 1 4 7 】

実施例 4

負極にホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が 2 質量 % のものを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ 1 μ m として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【 0 1 4 8 】

比較例 1

負極にホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が 2 質量 % のものを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ 7 0 μ m として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【 0 1 4 9 】

比較例 2

負極にホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が2質量%のものを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ50 μ mとして形成した以外は、実施例1と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 5 0】

比較例 3 a

負極にホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が2質量%のものを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ0.8 μ mとして形成した以外は、実施例1と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 5 1】

比較例 4

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないグラファイトを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ30 μ mとして形成した以外は、実施例1と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 5 2】

比較例 5

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないグラファイトを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ15 μ mとして形成した以外は、実施例1と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 5 3】


比較例 6

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないグラファイトを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ5 μ mとして形成した以外は、実施例1と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 5 4】

比較例 7

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないグラファイトを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ1 μ mとして形成した以



外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0155】

実施例 8 a

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないグラファイトを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $0.8\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0156】

実施例 5

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素添加ハードカーボン（ホウ素添加ハードカーボン全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $30\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0157】

実施例 6

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素添加ハードカーボン（ホウ素添加ハードカーボン全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0158】

実施例 7

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素添加ハードカーボン（ホウ素添加ハードカーボン全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $5\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0159】

実施例 8

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素添加ハードカーボン（ホウ素添加ハードカーボン全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $1\ \mu\text{m}$ として形成した

以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0160】

比較例 9

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素添加ハードカーボン（ホウ素添加ハードカーボン全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $70\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0161】

比較例 10

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素添加ハードカーボン（ホウ素添加ハードカーボン全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0162】

実施例 11a

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素添加ハードカーボン（ホウ素添加ハードカーボン全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $0.8\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0163】

比較例 12

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないハードカーボンを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $30\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0164】

比較例 13

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないハードカーボンを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 6 5】

比較例 1 4

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないハードカーボンを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $5\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 6 6】

比較例 1 5

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないハードカーボンを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $1\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 6 7】

実施例 1 6 a

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないハードカーボンを用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $0.8\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 6 8】

比較例 1 7

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに SnO 粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 6 9】

実施例 9

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに SnO 粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $30\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0 1 7 0】

実施例 1 0

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに SnO 粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同

様に電池を作製し評価した。

【0171】

実施例 11

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに SnO 粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $5\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0172】

実施例 18

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに SnS 金属粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0173】

実施例 12

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに GeO 金属粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0174】

実施例 13

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに In_2O_3 粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0175】

実施例 14

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに PbO 粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0176】

実施例 15

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに Ag_2O 粉末を用い、正負極の塗膜

厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0177】

実施例 16

負極にホウ素添加グラファイトの代わりに Sb_2O_3 粉末を用い、正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）をそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し評価した。

【0178】

実施例 17

電池を作製するにあたり、まず正極を以下のように作製した。

【0179】

活物質として 85 質量%の平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 、導電助剤として 5 質量%のアセチレンブラック、バインダとして 10 質量%のポリフッ化ビニリデンを乾式混合した後、これに溶媒として NMP を等重量加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、その後、集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のステンレス箔（SUS316L）上にコーターで片面塗布した。そして、塗布したものを真空乾燥機にて 90°C で 2 時間以上加熱乾燥して正極を作製した。

【0180】

負極は、活物質として 90 質量%の平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ のホウ素添加グラファイト（ホウ素添加グラファイト全体に対するホウ素の含有量が 2 質量%のものをを用いた。）、バインダとして 10 質量%のポリフッ化ビニリデンを乾式混合した後、これに溶媒として NMP を等重量加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、その後、先に正極を塗ったステンレス箔の裏面上にコーターで塗布した。そして、塗布したものを真空乾燥機にて 90°C で 2 時間以上加熱乾燥して負極側を作製した。作製した正・負極は、残留溶媒を除くため使用前に真空容器に入れて 90°C にて 12 時間高真空下で加熱乾燥した。

【0181】

正負極の塗膜厚（正負極活物質膜厚）はそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ として形成した。

【0182】

電解質は $20\ \mu\text{m}$ の厚みのポリプロピレンセパレータに、 2M の LiBF_4 / エチレンカーボネート- γ -ブチロラクトン (1 : 4 体積比) を 10 重量部と PEO 骨格を 90 重量部含むゲルを一体化させたものを用いた。

【0183】

その後電極の正極側と、負極側が電解質を介して対向するように電極、電解質を順次積層し、電池として計 10 積層したバイポーラ型のゲル電解質タイプのリチウムイオン二次電池を作製した。このとき、最外層にある電極のみ、片面塗布のものを用いた (図 2 参照のこと)。

【0184】

この積層体を、ラミネート袋中に真空シールし、容量 50mAh に相当する電池を計 30 個作製した。

【0185】

作製した電池の内 15 個は、一度 50mA の電流で充放電し、その後 500mA の定電流で $4.2\text{V} \sim 3.0\text{V}$ の間で 100 回繰り返し充放電を行ない、サイクル後の電池の解体によって目視で金属リチウムの析出を確認した。

【0186】

残りの 15 個は、一度 50mA の電流で充放電し、その後 1A の定電流で $4.2\text{V} \sim 3.0\text{V}$ の間で 100 回繰り返し充放電を行ない、サイクル後の電池の解体によって目視で金属リチウムの析出を確認した。

【0187】

比較例 18

負極にホウ素添加グラファイトの代わりにホウ素を添加しないグラファイトを用いた以外は、実施例 17 と同様に電池を作製し評価した。

【0188】

以上の結果を表 1、2 にまとめた。

【0189】

【表 1】

	負極材料 (負極活物質)	膜厚 (μm)	析出数 (10C)	析出数 (20C)		負極材料 (負極活物質)	膜厚 (μm)	析出数 (10C)	析出数 (20C)
比較例 1	抄素添加グラファイト	70	2	3	比較例 9	抄素添加ハートカーボン	70	3	4
比較例 2	抄素添加グラファイト	50	1	2	比較例 10	抄素添加ハートカーボン	50	2	4
実施例 1	抄素添加グラファイト	30	0	0	実施例 5	抄素添加ハートカーボン	30	0	0
実施例 2	抄素添加グラファイト	15	0	0	実施例 6	抄素添加ハートカーボン	15	0	0
実施例 3	抄素添加グラファイト	5	0	0	実施例 7	抄素添加ハートカーボン	5	0	0
実施例 4	抄素添加グラファイト	1	0	0	実施例 8	抄素添加ハートカーボン	1	0	0
実施例 3a	抄素添加グラファイト	0.8	0	0	実施例 11a	抄素添加ハートカーボン	0.8	0	0
比較例 4	グラファイト	30	10	12	比較例 12	ハートカーボン	30	6	9
比較例 5	グラファイト	15	7	8	比較例 13	ハートカーボン	15	5	5
比較例 6	グラファイト	5	3	4	比較例 14	ハートカーボン	5	2	3
比較例 7	グラファイト	1	1	3	比較例 15	ハートカーボン	1	1	2
実施例 8a	グラファイト	0.8	0	0	実施例 16a	ハートカーボン	0.8	0	0
比較例 17	SnO	50	0	2	実施例 12	GeO	15	0	0
実施例 9	SnO	30	0	0	実施例 13	In ₂ O ₃	15	0	0
実施例 10	SnO	15	0	0	実施例 14	PbO	15	0	0
実施例 11	SnO	5	0	0	実施例 15	Ag ₂ O	15	0	0
実施例 18	SnS	15	0	0	実施例 16	Sb ₂ O ₃	15	0	0
実施例 17	抄素添加グラファイト (ハートカーボン)	15	0	0	比較例 18	グラファイト(ハートカーボン)	15	8	10

【0190】

【表 2】

	負極材料 (負極活物質)	膜厚 (μm)	平均容量維持率 (%)			負極材料 (負極活物質)	膜厚 (μm)	平均容量維持率 (%)	
			10C	20C				10C	20C
比較例 1	お素添加グラーファイト	70	90.9	86.8	比較例 9	お素添加ハートカーボン	70	89.0	86.1
比較例 2	お素添加グラーファイト	50	91.3	87.1	比較例 10	お素添加ハートカーボン	50	89.3	86.3
実施例 1	お素添加グラーファイト	30	94.9	90.1	実施例 5	お素添加ハートカーボン	30	92.4	89.6
実施例 2	お素添加グラーファイト	15	96.5	93.2	実施例 6	お素添加ハートカーボン	15	93.2	91.9
実施例 3	お素添加グラーファイト	5	96.5	94.0	実施例 7	お素添加ハートカーボン	5	93.3	92.6
実施例 4	お素添加グラーファイト	1	96.2	94.8	実施例 8	お素添加ハートカーボン	1	93.0	92.7
実施例 3a	お素添加グラーファイト	0.8	96.6	95.5	実施例 11a	お素添加ハートカーボン	0.8	93.5	92.3
比較例 4	グラーファイト	30	75.5	70.5	比較例 12	ハートカーボン	30	78.5	71.2
比較例 5	グラーファイト	15	79.3	76.3	比較例 13	ハートカーボン	15	80.7	78.5
比較例 6	グラーファイト	5	83.5	81.0	比較例 14	ハートカーボン	5	83.6	81.5
比較例 7	グラーファイト	1	90.5	88.4	比較例 15	ハートカーボン	1	91.5	90.4
実施例 8a	グラーファイト	0.8	94.8	92.5	実施例 16a	ハートカーボン	0.8	93.7	92.5
実施例 17	お素添加グラーファイト (ハートカーボン)	15	93.7	91.5	比較例 18	グラーファイト(ハートカーボン)	15	78.3	72.5

【0191】

上記表 1 及び表 2 の結果から、実施例 1 ～ 1 6、3 a、8 a、1 1 a、1 6 a、比較例 1、2、4 ～ 7、9、1 0、1 2 ～ 1 5、1 7 の結果から、電極厚が 3 0 μ m を超えた場合は、本発明の材料を適用してもリチウム析出に効果がない場合があるが、電極厚が 3 0 μ m 以下であれば、更には 1 μ m 以上であれば、従来一般的に用いられているグラファイトやカーボンで、リチウム析出の可能性があるのに対し、本発明ではその危険性を回避しうることがわかる。

【0 1 9 2】

さらに比較例 1、2 と実施例 1 ～ 4、および比較例 9、1 0 と実施例 5 ～ 8、および実施例 1 ～ 4、8 a と比較例 4 ～ 7 および実施例 5 ～ 8、1 6 a と比較例 1 2 ～ 1 5 それぞれのサイクル後容量を比較するとわかるが、本発明を用いることにより、従来の電池を上回るサイクル寿命が得られることが判る。

【0 1 9 3】

また、実施例 1 7 と比較例 1 8 から、バイポーラ電池においても本発明が適用でき、高電圧で大出力の電池を作成する際にも効果があることがわかる。

【0 1 9 4】

このことから、大電流を流す電池で、長寿命で信頼性がよく、安全なものを作るためには本発明が有効であることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のバイポーラ型でないリチウムイオン二次電池の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図 2】 本発明のバイポーラ電池の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

【符号の説明】

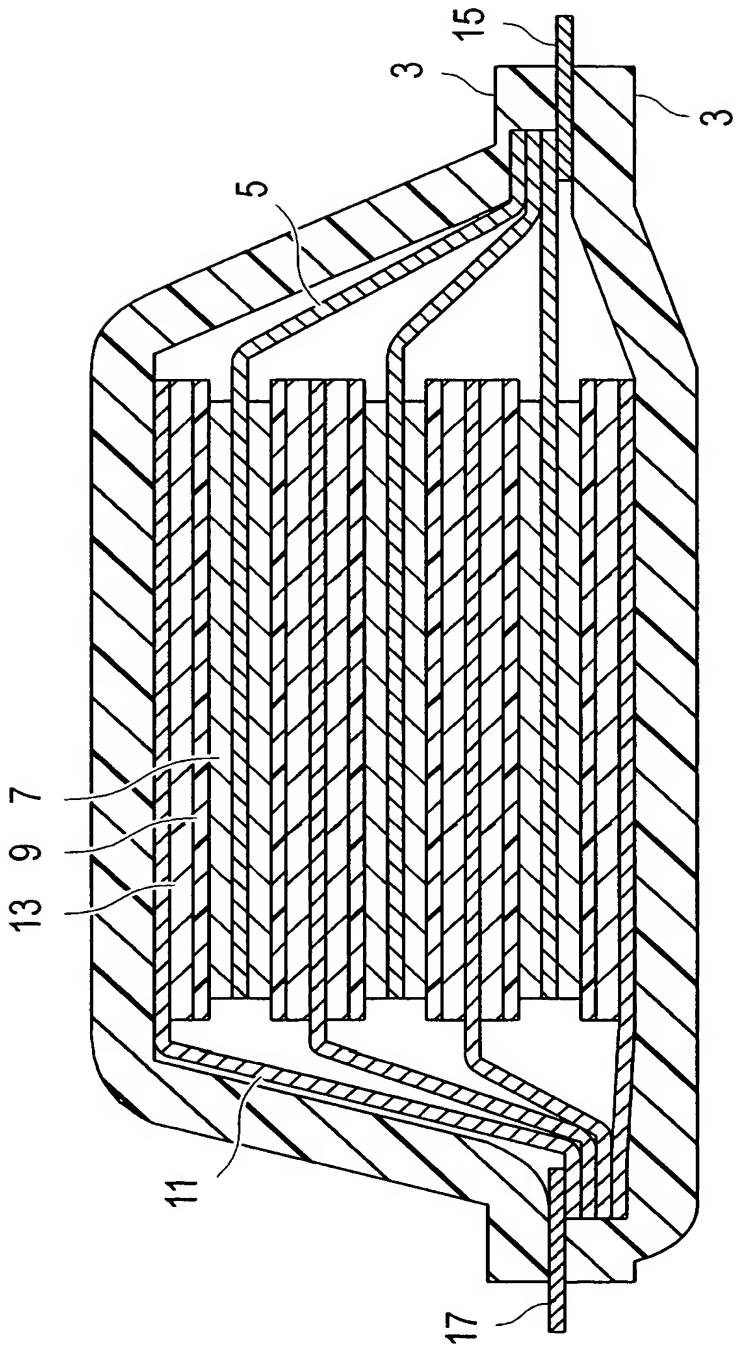
- | | |
|----------------------------------|-------------|
| 1…バイポーラ型でない扁平型（積層型）のリチウムイオン二次電池、 | |
| 3…電池外装材、 | 5…正極集電体、 |
| 7…正極活物質層、 | 9…電解質層、 |
| 1 1…負極集電体、 | 1 3…負極活物質層、 |
| 1 5…電極積層体、 | 1 7…正極リード、 |
| 1 9…負極リード、 | |

- 2 1…バイポーラ型のリチウムイオン二次電池、
- 2 3…集電体、
- 2 5…正極電極（正極活物質層）、
- 2 5 a…最下層の正極活物質層、
- 2 7 a…最上層の負極活物質層、
- 2 7…負極電極（負極活物質層）、
- 2 9…バイポーラ電極、
- 3 1…電解質層、
- 3 3…電極積層体（バイポーラ電池本体）、
- 3 5…正極リード、
- 3 7…負極リード、
- 3 9…電池外装材。

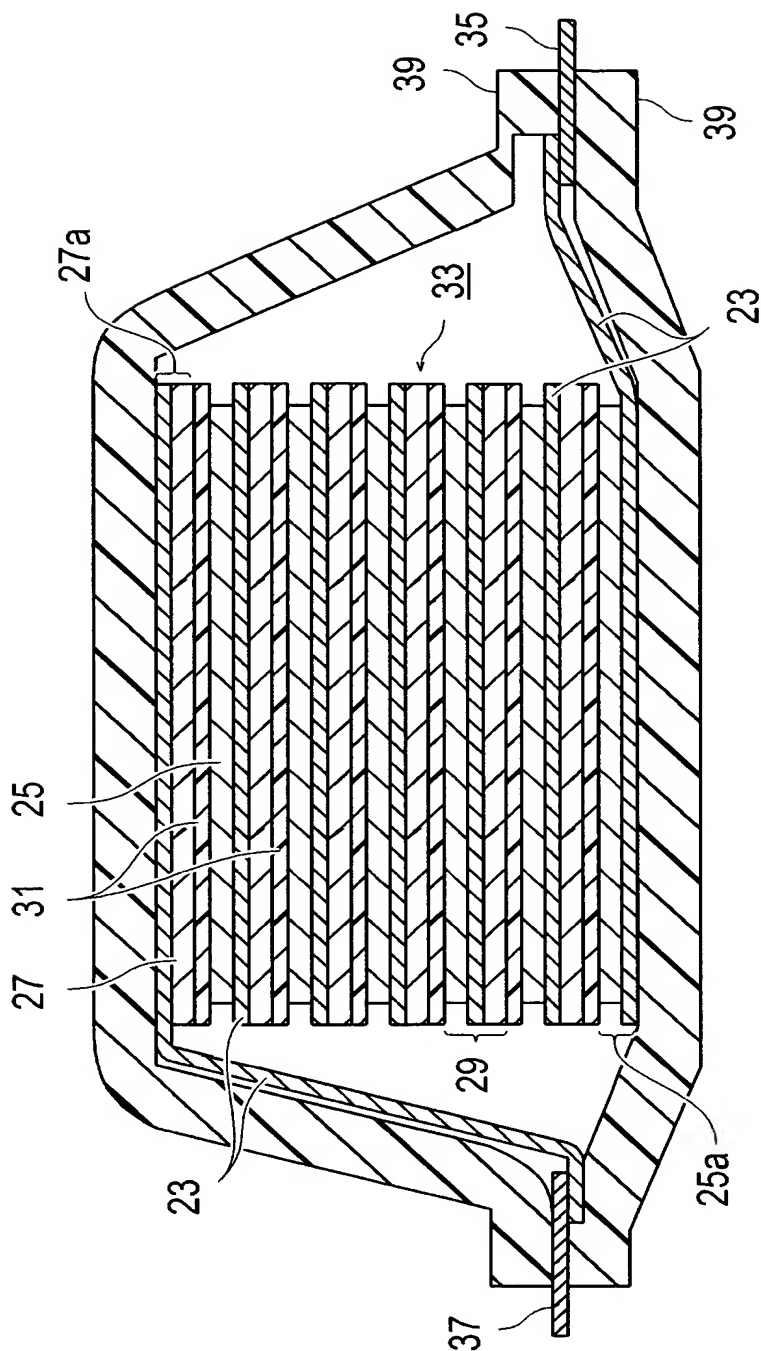
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



21

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大電流で高速に充放電しても、リチウムの析出を防止でき、かつエネルギー密度に優れる高速充放電用電極および電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極間で同一種の金属イオンをやり取りする二次電池用負極電極において、

負極活物質膜厚が $30\ \mu\text{m}$ 以下、 $1\ \mu\text{m}$ 以上で、かつ負極材料として、該金属イオンを還元した金属と合金を形成する金属の酸化物もしくは塩、またはホウ素添加炭素のいずれか、もしくは複数を含むことを特徴とする負極電極。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 2 6 2 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
氏 名	日産自動車株式会社